

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

11844553

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 6176870 A2 19940624 <No. of Patents: 002>

ORGANIC THIN FILM LIGHT EMITTING ELEMENT (English)

Patent Assignee: FUJI ELECTRIC CO LTD

Author (Inventor): NABETA OSAMU; KOSHO NOBORU

IPC: *H05B-033/12; C09K-011/06; H04N-005/70

CA Abstract No: 122(12)146716X

Derwent WPI Acc No: C 94-243807

JAPIO Reference No: 180504E000152

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
JP 6176870	A2	19940624	JP 92324520	A	19921204	(BASIC)
JP 3189438	B2	20010716	JP 92324520	A	19921204	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 92324520 A 19921204

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04532970 **Image available**

ORGANIC THIN FILM LIGHT EMITTING ELEMENT

PUB. NO.: **06-176870** [JP 6176870 A]

PUBLISHED: June 24, 1994 (19940624)

INVENTOR(s): NABETA OSAMU

KOSHO NOBORU

APPLICANT(s): FUJI ELECTRIC CO LTD [000523] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-324520 [JP 92324520]

FILED: December 04, 1992 (19921204)

INTL CLASS: [5] H05B-033/12; C09K-011/06; H04N-005/70

JAPIO CLASS: 43.4 (ELECTRIC POWER -- Applications); 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 44.6 (COMMUNICATION -- Television); 44.9 (COMMUNICATION -- Other)

JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM)

JOURNAL: Section: E, Section No. 1608, Vol. 18, No. 504, Pg. 152,
September 21, 1994 (19940921)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an organic thin film type light emitting element which excels in the reliability

CONSTITUTION: An assembly as the fore stage consisting of an electric charge implanting layer 13 and a light emitting layer 14 and a rear stage assembly consisting of a light emission layer 16 and an electric charge implanting layer 17 are stacked upon an insulative transparent base board 11 in stages while positive electrodes 12, 18 and negative electrode 15 are interposed. The positive electrodes and negative electrode are arranged alternately. The electrodes 12, 18 of the same polarity are connected with each other on the insulative base board. The assemblies laid in stages are stacked so that the rear one encloses the whole surfaces of the fore stage one.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-176870

(43) 公開日 平成6年(1994)6月24日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

H05B 33/12

C09K 11/06

H04N 5/70

Z 9159-4H

Z 9068-5C

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

(21) 出願番号

特願平4-324520

(22) 出願日

平成4年(1992)12月4日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 鍋田 修

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 古庄 昇

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

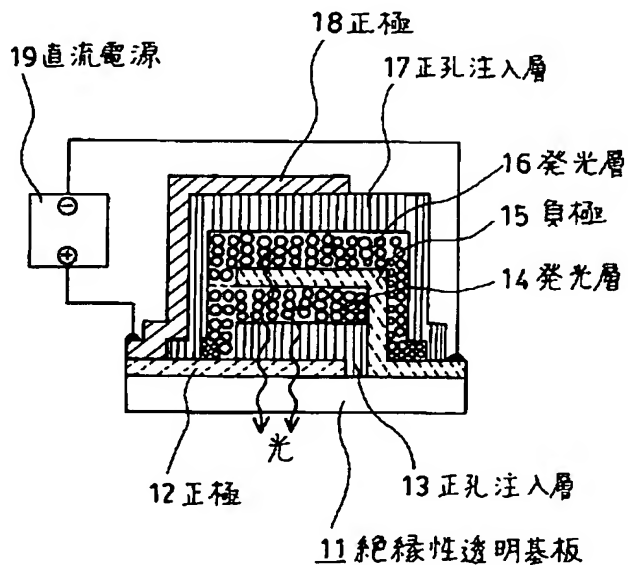
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57) 【要約】

【目的】 信頼性に優れる有機薄膜発光素子を得る。

【構成】 絶縁性透明基板11上に電荷注入層13と発光層14からなる前段の結合体と、発光層16と電荷注入層17からなる後段の結合体とを正極12、18と、負極15を介して多段に積層する。正極と負極は交互に配置される。同一極性の電極12、18は絶縁性透明基板上で相互に電氣的に接続される。多段の結合体は後段の結合体が前段の結合体を全体的に被覆して積層される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性透明基板と、電極と、電荷注入層／発光層の結合体とを有し、

前記結合体は電極を介して絶縁性透明基板上に多段に積層され、

電極は正極と負極とが結合体を介して交互に配置されるときともに同一極性の電極は絶縁性透明基板上で相互に電氣的に接続され、

前記結合体はその積層に際し、後段の結合体が前段の結合体を全体的に被覆してなることを特徴とする有機薄膜発光素子。 10

【請求項2】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層／発光層の結合体は正孔注入層と発光層であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項3】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、電荷注入層／発光層の結合体は正孔注入層と電子注入層と前二者に挟まれた発光層であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項4】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、各発光層は同一の発光物質からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。 20

【請求項5】請求項1記載の有機薄膜発光素子において、各電荷注入層は同一の電荷注入物質からなることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は各種表示装置の発光源として用いる有機薄膜発光素子に係り、特に信頼性に優れる有機薄膜発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が精力的に進められている。エレクトロルミネセンス素子（以下EL素子とする）もこうしたニーズに即するものであり、特に全固体の自発発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性により注目を集めている。現在、実用化されているものは、発光層にZnS/Mn系を用いた無機材料からなるEL素子である。しかるに、この種の無機EL素子は発光に必要な駆動電圧が100V以上と高いため駆動方法が複雑となり製造コストが高いといった問題点がある。また、青色発光の効率が低いため、フルカラー化が困難である。これに対して、有機材料を用いた薄膜発光素子は、発光に必要な駆動電圧が大幅に低減でき、かつ各種発光材料の適用によりフルカラー化の可能性を十分に持つことから、近年研究が活発化している。

【0003】特に、電極／正孔注入層／発光層／電極からなる積層型において、発光剤にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを、正孔注入剤に1,1'-ビス（4-N,N-ジトリアミノフェニル）シクロヘキ 50

サンを用いることにより、10V以下の印加電圧で1000cd/m²以上の輝度が得られたという報告がなされて以来開発に拍車がかけられた（Appl.Phys.Lett. 51, 913, (1987)）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この様に、有機材料を用いた薄膜発光素子は低電圧駆動やフルカラー化の可能性等を強く示唆しているものの、性能面で解決しなければならない課題が多く残されている。特に約1万時間の長時間駆動に伴う特性劣化の問題は乗り越えなければならない課題である。また、フルカラー化におけるRGB三原色の発光を可能にする発光材料の開発、また有機層の膜厚が1μm以下であるために、成膜性が良好でピンホール等の電氣的欠陥がなく、電子、正孔の輸送能力に優れた有機材料の開発、有機層への電荷の注入性に優れた電極材料の選択等がある。

【0005】さらには量産性の観点から大量製造が可能で安価な有機材料の開発や素子形成方法の改良等も重要な課題である。現在劣化機構の解明を中心に研究が進められ、連続駆動時の雰囲気依存性の検討から大気中の水分により上部電極と有機膜界面の剥離が発生し、これが劣化原因となる等の推測や、駆動時の電流密度の低減により劣化速度が低減し、寿命の向上に繋がるといった知見が得られつつある。

【0006】この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、大気中の水分の影響を受けにくい上に電流密度を低減することが可能な素子構造を開発することにより信頼性に優れる有機薄膜発光素子を提供することにある。

【0007】

30 【課題を解決するための手段】上述の目的はこの発明によれば、絶縁性透明基板と、電極と、電荷注入層／発光層の結合体とを有し、前記結合体は電極を介して絶縁性透明基板上に多段に積層され、電極は正極と負極とが結合体を介して交互に配置されるときともに同一極性の電極は絶縁性透明基板上で相互に電氣的に接続され、前記結合体はその積層に際し、後段の結合体が前段の結合体を全体的に被覆してなることにより達成される。

【0008】

40 【作用】電荷注入層／発光層の結合体が多段に積層されているので各段の輝度を低くし且つ各段の結合体の輝度を積分して全体の輝度を高めることができる。従って各段の結合体に印加される電圧を低くし各段の電流密度を下げて駆動することが可能となる。

【0009】また前段の結合体は後段の結合体により全体的に被覆されるので前段の結合体には大気中より水分が拡散せず電極の剥離による素子劣化を防ぐことができる。

【0010】

【実施例】図1はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図2はこの発明の異なる実施

例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。図 3 はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。

【 0 0 1 1 】 図 4 はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。11, 21, 31, 41 は絶縁性透明基板、12, 18, 25, 36, 46, 52 は正極、13, 17, 24, 26, 35, 37, 44, 47, 51 は正孔注入層、14, 16, 23, 27, 34, 38, 43, 48, 50 は発光層、15, 22, 28, 32, 42, 49, 300 は負極、33, 39 は電子注入層、19, 29, 301, 45 は直流電源である。

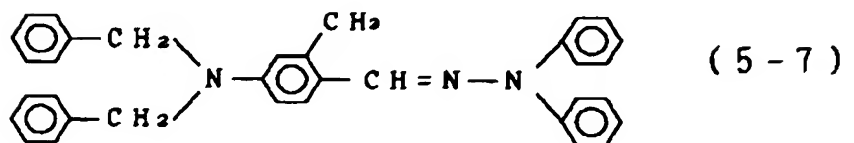
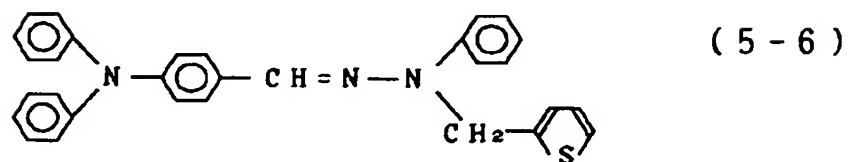
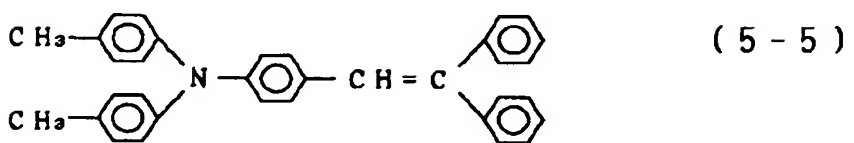
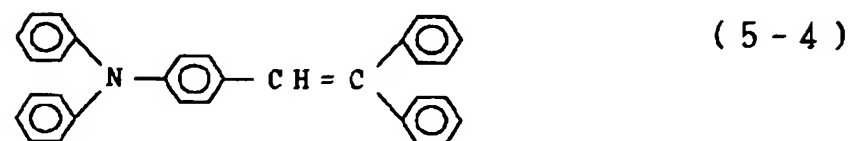
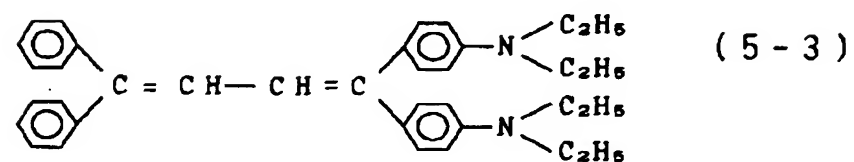
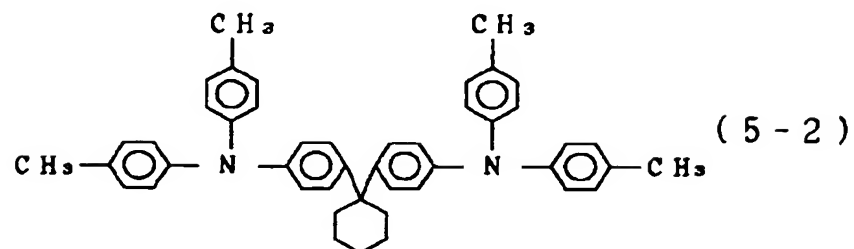
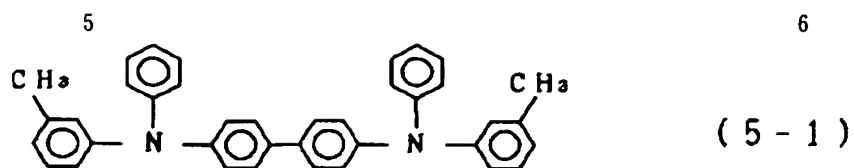
【 0 0 1 2 】 絶縁性透明基板は素子の支持体であるガラス、樹脂等を用いる。発光面となるときは透明な材料を用いる。正極は金、ニッケル等の半透膜やインジウムスズ酸化物 (ITO)、酸化スズ (SnO₂) 等の透明導

電膜からなり抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ法により形成する。該正極は、透明性を持たせるために、100~3000 Å の厚さにすることが望ましい。

【 0 0 1 3 】 正孔注入層は正孔を効率良く輸送し、且つ注入することが必要で発光した光の発光極大領域においてできるだけ透明であることが望ましい。成膜方法としてスピコート、キャスト、LB 法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着等があるが抵抗加熱蒸着が一般的である。膜厚は100ないし2000 Å であり、好適には200ないし800 Å である。正孔注入物質としてはヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、スチルベン化合物、アミン系化合物などが用いられる。代表的な正孔注入物質が以下に示される。

【 0 0 1 4 】

【 化 1 】

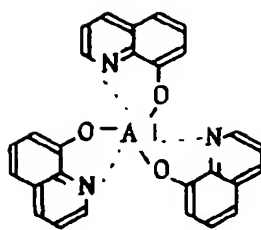


【 0 0 1 5 】 発光層は正孔注入層または正極から注入された正孔と、負極または電子注入層より注入された電子の再結合により効率良く発光を行う。成膜方法はスピコート、キャスト、LB法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着等があるが抵抗加熱蒸着が一般的である。膜

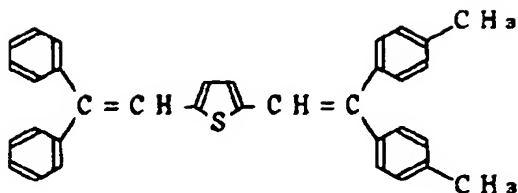
厚は100ないし2000Åであるが好適には200ないし800Åである。代表的な発光物質が以下に示される。

【 0 0 1 6 】

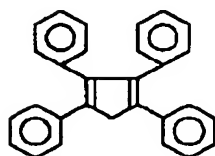
【 化 2 】



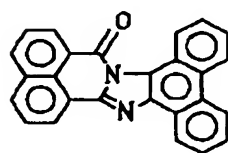
(6 - 1)



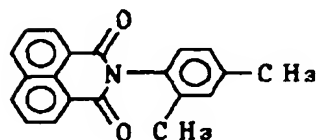
(6 - 2)



(6 - 3)



(6 - 4)



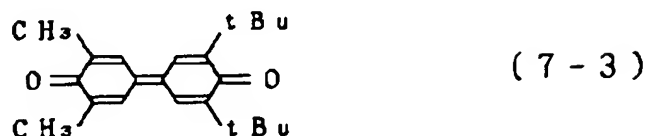
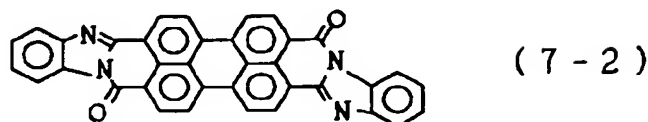
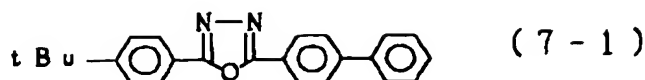
(6 - 5)

【 0 0 1 7 】 電子注入層は電子を効率良く発光層に注入することが望ましい。成膜方法はスピコート、キャスト、LB法、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着等があるが抵抗加熱蒸着が一般的である。膜厚は100ないし2000Åであるが好適には200ないし800Åで

ある。電子注入物質としてはオキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体などが用いられる。以下に代表的な電子注入物質が示される。

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



【0019】負極は電子を効率良く有機層に注入することが必要である。成膜方法としては抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタ法が用いられる。負極用材料としては仕事関数の小さいMg, Ag, In, Ca, Al等およびこれらの合金、積層体、Alを添加した酸化亜鉛等が用いられる。Alを添加した酸化亜鉛は電子ビーム蒸着、スパッタ法によりAl添加量0.5ないし3%の範囲とし基板温度200℃以下、好適には100℃以下で成膜することが好ましい。厚さは100ないし200Å厚さに形成する。Al等の半透膜は抵抗加熱蒸着法で300ないし800Å厚さに形成する。

実施例 1

図1はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。膜厚約1000ÅのITOである正極12を設けたガラス基板11を抵抗加熱蒸着装置内に載置し、正孔注入層13、発光層14と順次成膜した。成膜に際して、真空槽内圧は 8×10^{-4} Paとした。正孔注入層13には前記化学式(5-1)に示される化合物を用いポート温度200℃、成膜速度2Å/sにて500Å厚さに形成した。続けて発光層14として前記化学式(6-1)に示される化合物を用いポート温度約200℃にて加熱し、成膜速度を約2Å/sとして600Å厚さに形成した。

【0020】この後、基板11を真空槽から取り出し、スパッタ装置内に載置し、亜鉛ペレット上にAlワイヤを載せた試料をターゲットとしてAr:O₂=1:1の混合ガスを流しながらスパッタし、Al添加酸化亜鉛からなる透明な負極15を1000Å厚さに形成した。このAl添加酸化亜鉛透明負極15の可視光線透過率は約85%である。次に試料をスパッタ装置から取り出し、再度抵抗加熱蒸着装置内に載置し、前記発光層14、正孔注入層13と同一の材料を用いて、同一の条件下で発光層16、正孔注入層17の順に500Åの厚さに形成した。最後に正極18としてAgを1000Åの厚さに形成した。

比較例 1

上記実施例において発光層16、正孔注入層17、正極18を形成しない他は実施例1と同様にして有機薄膜発光素子を形成した。

【0021】実施例1と比較例1の両者とも直流電圧を印加したところ緑色(中心波長:550nm)の均一な発光が得られた。輝度100cd/m²における電圧、電流密度、発光効率、輝度半減時間を表1に示す。

【0022】

【表1】

	初期特性				輝度半減時間 (h)
	初期輝度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光効率 (lm/W)	
実施例 1	1 0 0	10.7	2.8	0.52	8 8 0
比較例 1	1 0 0	12.5	5.0	0.50	2 0 0

本実施例においては正孔注入層と発光層からなる結合体が二段積層されているために、単一の結合体が負担する輝度は低くてすみ、そのために単一の結合体が必要とする電流密度の低減することができ、有機薄膜発光素子全体として寿命が向上する。さらに二段目の結合体は一段目の結合体を全体的に被覆するので一段目の結合体への水分の侵入が阻止され、有機薄膜発光素子の信頼性が向上する。

【0023】また素子に係る電圧は比較例の一段素子に比し低減できるから、発光効率においても同等か、若干の向上がみられる。

実施例 2

図 2 はこの発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。ガラス基板 2 1 上に A 1 添加酸化亜鉛からなる透明な負極 2 2 を膜厚約 1 0 0 0 Å の厚さに設けた。次に発光層 2 3 と正孔注入層 2 4 を順次成膜した。発光層 2 3 と、正孔注入層 2 4 は実施例 1 と同一

の条件で作成した。

【0024】正極 2 5 は A u を用い、同じ抵抗加熱蒸着装置を用い 7 0 0 Å 厚さに形成した。この正極の光透過率は約 7 0 % である。引き続いて正孔注入層 2 6 と発光層 2 7 を前記と同様にして順次作成した。最後に負極 2 8 を M g と A g の合金 (M g / A g = 1 0 : 1) を用いて 1 0 0 0 Å 厚さに抵抗加熱蒸着法により形成した。

比較例 2

上記実施例において正孔注入層 2 6、発光層 2 7、負極 2 8 を形成しない他は実施例 2 と同様にして有機薄膜発光素子を形成した。

【0025】実施例 2 と比較例 2 の両者とも直流電圧を印加したところ緑色 (中心波長 : 5 5 0 nm) の均一な発光が得られた。輝度 1 0 0 c d / m² における電圧、電流密度、発光効率、輝度半減時間を表 2 に示す。

【0026】

【表 2】

	初期特性				輝度半減時間 (h)
	初期輝度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光効率 (lm/W)	
実施例 2	1 0 0	10.5	3.55	0.35	8 2 0
比較例 2	1 0 0	13.6	6.3	0.36	1 9 3

実施例 3

図 3 はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。ガラス基板 3 1 上に A 1 添加酸化亜鉛からなる透明な負極 3 2 を膜厚約 1 0 0 0 Å の厚さに設けた。次に電子注入層 3 3、発光層 3 4、正孔注入層 3 5 を順次成膜した。電子注入層は前記化学式 (7-2) を用いポート温度約 3 0 0 °C で加熱し、成膜速度 2 Å / s として 4 0 0 Å 厚さに形成した。発光層 3 4 と、正孔注入層 3 5 は実施例 1 と同一の条件で作成した。

【0027】正極 3 6 は A u を用い、同じ抵抗加熱蒸着装置を用い 7 0 0 Å 厚さに形成した。この正極の光透過率は約 7 0 % である。引き続いて正孔注入層 3 7 と発光

層 3 8 と電子注入層 3 9 を前記と同様にして順次作成した。最後に負極 3 0 0 を M g と A g の合金 (M g / A g = 1 0 : 1) を用いて 1 0 0 0 Å 厚さに抵抗加熱蒸着法により形成した。

比較例 3

上記実施例 3 において正孔注入層 3 7、発光層 3 8、負極 3 0 0 を形成しない他は実施例 3 と同様にして有機薄膜発光素子を形成した。

【0028】実施例 3 と比較例 3 の両者とも直流電圧を印加したところ緑色 (中心波長 : 5 5 0 nm) の均一な発光が得られた。輝度 1 0 0 c d / m² における電圧、電流密度、発光効率、輝度半減時間を表 3 に示す。

【0029】

【表 3】

	初期特性				輝度半減時間 (h)
	初期輝度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光効率 (lm/W)	
実施例 3	1 0 0	12.3	3.40	0.38	8 5 0
比較例 3	1 0 0	13.1	6.1	0.39	1 9 5

実施例 4

図 4 はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。ガラス基板 4 1 上に A 1 添加酸化亜鉛からなる透明な負極 4 2 を膜厚約 1 0 0 0 Å の厚さに設けた。次に発光層 4 3 と正孔注入層 4 4 を順次成膜した。発光層 4 3 と、正孔注入層 4 4 は実施例 1 と同一の条件で作成した。

【0 0 3 0】正極 4 6 は A u を用い、同じ抵抗加熱蒸着装置を用い 7 0 0 Å 厚さに形成した。この正極の光透過率は約 7 0 % である。引き続いて正孔注入層 4 7、発光層 4 8、負極 4 9、発光層 5 0、正孔注入層 5 1 を前記

と同様にして作成した。正極 5 2 は A g を 1 0 0 0 Å 形成した。本素子は正孔注入層と発光層の結合体が三組積層されている。

比較例 4

前記比較例 2 と同一である。

【0 0 3 1】実施例 4 と比較例 4 の両者とも直流電圧を印加したところ緑色（中心波長：5 5 0 nm）の均一な発光が得られた。輝度 1 0 0 c d / m² における電圧、電流密度、発光効率、輝度半減時間を表 4 に示す。

【0 0 3 2】

【表 4】

	初期特性				輝度半減時間 (h)
	初期輝度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光効率 (lm/W)	
実施例 4	1 0 0	9.3	2.4	0.47	1 3 0 0
比較例 4	1 0 0	12.5	5.0	0.50	2 0 0

【0 0 3 3】

【発明の効果】この発明によれば絶縁性透明基板と、電極と、電荷注入層／発光層の結合体とを有し、前記結合体は電極を介して絶縁性透明基板上に多段に積層され、電極は正極と負極とが結合体を介して交互に配置されるときともに同一極性の電極は絶縁性透明基板上で相互に電氣的に接続され、前記結合体はその積層に際し、後段の結合体が前段の結合体を全体的に被覆してなるので、電荷注入層／発光層の結合体各段の輝度を低くし且つ各段の結合体の輝度を積分して素子全体の輝度を高めることができる。従って各段の結合体に印加される電圧を低くし各段の電流密度を下げて駆動することができ信頼性に優れる有機薄膜発光素子が得られる。

【0 0 3 4】また有機薄膜発光素子の結合体積層において前段にある結合体は後段の結合体により全体的に被覆されるので前段の結合体には大気中より水分が拡散せず電極の剥離による素子劣化を防ぐことができ信頼性に優れる有機薄膜発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図 2】この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図 3】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図 4】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【符号の説明】

1 1, 2 1, 3 1, 4 1 絶縁性透明基板

1 2, 1 8, 2 5, 3 6, 4 6, 5 2 正極

1 3, 1 7, 2 4, 2 6, 3 5, 3 7, 4 4, 4 7, 5

1 正孔注入層

1 4, 1 6, 2 3, 2 7, 3 4, 3 8, 4 3, 4 8, 5

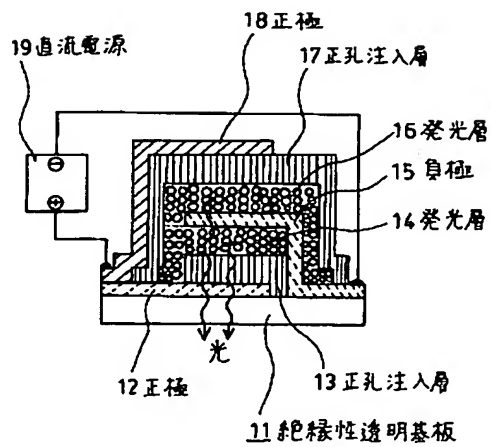
0 発光層

1 5, 2 2, 2 8, 3 2, 4 2, 4 9, 3 0 0 負極

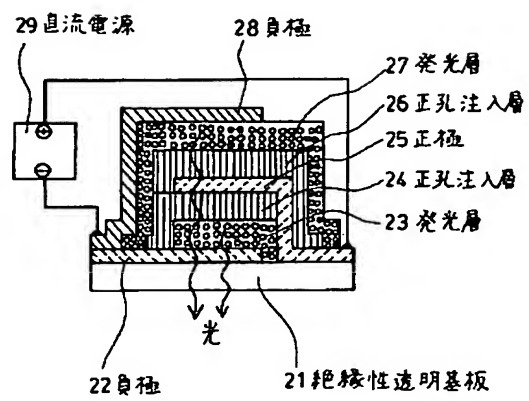
50 3 3, 3 9 電子注入層

19, 29, 301, 45 直流電源

【圖 1】



【圖 2】



【圖 4】

【圖 3】

